

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-270310

(43)Date of publication of application : 14.10.1997

(51)Int.Cl.

H01F 1/053

C22C 38/00

C23F 1/00

(21)Application number : 08-077664 (71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 29.03.1996 (72)Inventor : TAKANO NAOTO

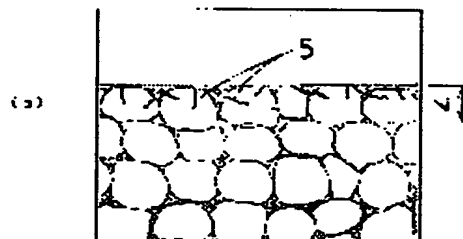
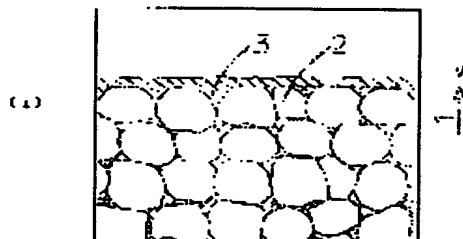
INABA ISAO

## (54) RARE EARTH PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the corrosion resistance by removing machined and denatured layers due to the machining of a rare earth permanent magnet.

**SOLUTION:** Machined and denatured layers 1, 4 due to machining are removed by the mechanical and chemical polishings and combination thereof. These layers 1, 4 easy to rust are removed and the rare earth element content in a magnet surface layer is reduced to obtain a rare earth permanent magnet having a high corrosion resistance, without forming a protective film and the protective film is formed to obtain a rare earth permanent magnet having a very high corrosion resistance and adhesion strength.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

51

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-270310

(43)公開日 平成9年(1997)10月14日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/053			H 0 1 F 1/04	A
C 2 2 C 38/00	3 0 3		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
C 2 3 F 1/00			C 2 3 F 1/00	A

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平8-77664

(22)出願日 平成8年(1996)3月29日

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 高野 直人

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72)発明者 稲葉 功

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外1名)

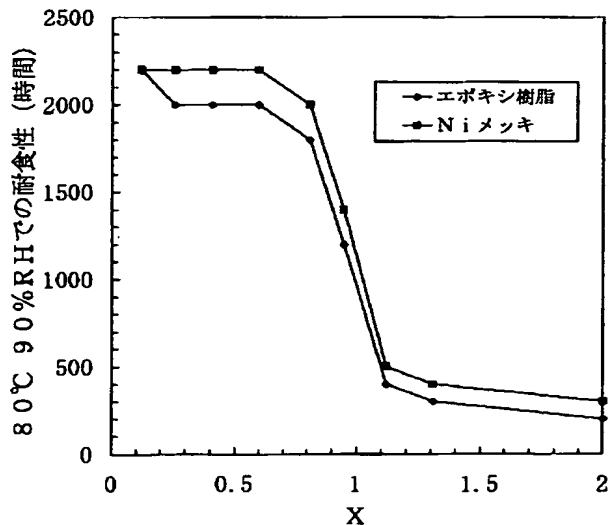
(54)【発明の名称】 希土類永久磁石

(57)【要約】

【課題】 希土類永久磁石を機械加工する際に生じる加工変質層を除去し、耐食性を向上させる。

【解決手段】 機械加工により生じた加工変質層を、機械的研磨、化学的研磨及びそれらの組み合わせによって除去する。

【効果】 錆易い加工変質層を除去し、磁石表面層における希土類元素の含有量を減少させることにより、保護膜を形成しなくても高い耐食性を有する希土類永久磁石が得られる。また、保護膜を形成することにより極めて耐食性及び密着性に優れる希土類永久磁石が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 R-TM-B (RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種、TMは遷移金属元素のうち少なくとも1種、Bはホウ素)の組成を有し、正方晶から成る主相と該主相間に存在する希土類元素に富む粒界相から成る希土類永久磁石において、該磁石を機械加工する

磁石表面層のR量(原子%) - 11.8

X=

加工変質層を除いた部分のR量(原子%) - 11.8

【請求項 2】 前記Xが、 $0 \leq X \leq 0.6$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の希土類永久磁石。

【請求項 3】 前記加工変質層の除去が、機械的研磨によりなされていることを特徴とする請求項 1 ないし 2 のいずれか 1 項に記載の希土類永久磁石。

【請求項 4】 前記加工変質層の除去が、化学的研磨によりなされていることを特徴とする請求項 1 ないし 2 のいずれか 1 項に記載の希土類永久磁石。

【請求項 5】 前記加工変質層の除去が、機械的研磨と化学的研磨の組み合わせによりなされていることを特徴とする請求項 1 ないし 2 のいずれか 1 項に記載の希土類永久磁石。

【請求項 6】 前記磁石表面層上に、保護膜が形成されていることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の希土類永久磁石。

【請求項 7】 前記保護膜が、 $5 \sim 80 \mu\text{m}$ の樹脂膜であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の希土類永久磁石。

【請求項 8】 前記保護膜が、 $1 \sim 80 \mu\text{m}$ のメッキ膜であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の希土類永久磁石。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気異方性を有する希土類永久磁石に関し、特に、耐食性に優れる希土類永久磁石に関する。

## 【0002】

【従来の技術】永久磁石は、大型コンピューターの周辺機器から一般家庭の各種電気製品などの電気もしくは電子部品用材料として幅広く利用されているが、特に、近年におけるコンピューターや電気製品の小型化、高性能化の要求に伴い、永久磁石に対する磁気特性や耐食性の要求性能が高くなっている。

【0003】永久磁石の中でも、 $R_2TM_{14}B$ 相を主相とする希土類永久磁石は磁気特性に優れているが、酸素に対して非常に活性な希土類元素を含有しているため、非常に錆易い。

【0004】金属が腐食する要因としては、主に水と酸素が挙げられるが、このうち、特に水が存在する場合に腐食が進展し易い。従って、金属表面から水分を遮断することが、腐食防止の重要な課題であると考えられてい

際に生じる加工変質層の一部もしくは全てが除去され、該加工変質層が除去された磁石の表面から $5 \mu\text{m}$ の深さの磁石層を磁石表面層とする時に、下式で表されるXが $0 \leq X < 1$ の範囲にあることを特徴とする希土類永久磁石。

る。

【0005】そこで、従来の希土類永久磁石においては、耐食性向上の方法として、特公平3-74012号公報に開示されてような無電解メッキあるいは電解メッキが、また、特公平5-6322号公報に開示されてような、スプレー法による樹脂塗装あるいは浸漬法による樹脂塗装などを行い、磁石表面から水分を遮断することである程度の耐食性を得ている。また、より高い耐食性が要求される場合には、特開平6-231927号公報に開示されているような多層メッキなどが行われている。

【0006】一般に、金属材料などを機械加工すると、材料の表面にはミクロ組織が機械加工の影響により変質した加工変質層が生じることが知られているが、希土類永久磁石の場合にも、機械加工により磁石表面に加工変質層が生じる。特公平6-63086号公報には、希土類永久磁石の加工変質層上に希土類元素を多く含む薄膜層を被着し、さらに熱処理を施して、加工変質層と希土類元素の薄膜層との拡散反応によって磁石の表層を改質層となし、加工変質層による磁気特性の劣化を防ぐことが開示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 特公平3-74012号公報、特公平5-6322号公報及び特公平6-231927号公報に開示されているような保護膜(メッキ膜、樹脂膜)を磁石に形成し、磁石表面から水分を遮断したとしても、磁石表面に加工変質層が存在している場合には、加工変質層が腐食することにより、耐食性が低下することがあった。

【0008】また、特公平6-63086号公報に開示されているように、希土類元素を多く含む合金薄膜層を被着した後熱処理により加工変質層を改質層とする場合には、錆易い希土類元素が磁石表層に多く存在することにより、錆が発生し易くなって磁気特性が低下し、本来の目的である磁気特性の回復の効果が少なくなることがあった。また、合金薄膜層の被着には、真空蒸着、イオンスパッタリング、イオンプレーティング、イオン蒸着薄膜形成法、プラズマ蒸着薄膜形成法などの薄膜形成方法が用いられるが、これらの方法を用いる場合、設備に費用がかかると共に被着に時間がかかることから製造コストが上昇するという問題があった。

【0009】本発明は、機械加工によって生じる加工変

質層が耐食性を低下させている状況に着目してなされたものであって、機械加工によって生じる加工変質層を除去することにより、耐食性に優れる希土類永久磁石を提供することを目的としている。また、加工変質層の除去に際し、化学的研磨を行うことにより、磁石の表面に凹部を生じさせ、アンカー効果により保護膜の密着性を向上させることを目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(8)の本発明により達成される。

磁石表面層のR量(原子%) - 11.8

$X =$

加工変質層を除いた部分のR量(原子%) - 11.8

(2) 前記Xが、 $0 \leq X \leq 0.6$ の範囲にあることを特徴とする。

【0013】(3) 前記加工変質層の除去が、機械的研磨によりなされていることを特徴とする。

【0014】(4) 前記加工変質層の除去が、化学的研磨によりなされていることを特徴とする。

【0015】(5) 前記加工変質層の除去が、機械的研磨と化学的研磨の組み合わせによりなされていることを特徴とする。

【0016】(6) 前記磁石表面層上に、保護膜が形成されていることを特徴とする。

【0017】(7) 前記保護膜が、 $5 \sim 80 \mu\text{m}$ の樹脂膜であることを特徴とする。

【0018】(8) 前記保護膜が、 $1 \sim 80 \mu\text{m}$ のメッキ膜であることを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】まず、本発明の希土類永久磁石における構成組織とその定義について述べる。

【0020】本発明の希土類永久磁石は、主相である正方晶化合物相とそれ以外の粒界相から構成される。正方晶化合物相は、 $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 相であり、粒界相は、希土類元素に富むRリッチ相などから構成されている。主相である正方晶化合物相は脆い性質を有し、また希土類元素に富む粒界相は展延性を有している。

【0021】次に、本発明の希土類永久磁石における「加工変質層」、「加工変質層を除いた部分」及び「磁石表面層」の定義について述べる。

【0022】本発明における「加工変質層」は、主に2種類存在し、1つ目は、希土類永久磁石を所望の形状に機械加工する際に、脆い主相が碎かれると共に展延性を有する粒界相が押し延ばされることによって、押し延ばされた薄片状の粒界相が重なり合っているような加工変質層(図1(a))で、2つ目は、粒界相はあまり延ばされることなく、主相に $0.1 \mu\text{m}$ オーダーから $10 \mu\text{m}$ オーダーのクラックが入った加工変質層(図1

(b))である。図1(a)の加工変質層は、粒界相の量が比較的多い場合に生じる加工変質層であり、図1

【0011】(1)  $\text{R-TM-B}$  (RはYを含む希土類元素のうち少なくとも1種、TMは遷移金属元素のうち少なくとも1種、Bはホウ素)の組成を有し、正方晶から成る主相と該主相間に存在する希土類元素に富む粒界相から成る希土類永久磁石において、該磁石を機械加工する際に生じる加工変質層の一部もしくは全てが除去され、該加工変質層が除去された磁石の表面から $5 \mu\text{m}$ の深さの磁石層を磁石表面層とする時に、下式で表される $X$ が $0 \leq X < 1$ の範囲にあることを特徴とする。

【0012】

(b)の加工変質層は、粒界相の量が比較的小さい場合に生じる加工変質層である。

【0023】加工変質層は、機械加工によって生じ、具体的には、外周刃やノコ刃及びマルチブレードソー(バンドソー)などによる切削加工、ロータリー研削などによる研削加工、ドリルによる穴開け加工などによって生じるものである。

【0024】この加工変質層には加工時の研削液や汚れが含まれており、これらの研削液や汚れは、洗浄しても完全には除去することが難しい。希土類永久磁石の中でも、鑄造・熱間圧延法によって作製される希土類永久磁石(以後、希土類熱間圧延磁石と略す)のような、希土類元素に富む粒界相が多く含まれている磁石の場合には、図1(a)のような加工変質層が生じ易い。

【0025】図2(a)に示すSEM写真は、希土類熱間圧延磁石をエメリー紙で研磨後バフ研磨した試料の表面写真であり、磁性を担う比較的錆にくい主相と希土類元素に富む非常に錆易い粒界相が識別できるが、図2

(b)に示すSEM写真は、希土類熱間圧延磁石を#60の砥石でロータリー研削した直後の表面写真であり、加工変質した粒界相が表面に多く残留しており、図2

(a)のような組織は見られない。

【0026】焼結法による希土類永久磁石(以後、希土類焼結磁石と略す)の場合には、磁気特性、特に残留磁束密度 $B_r$ を向上させるために、希土類熱間圧延磁石に比べ主相量が多く、粒界相量が少なくなっているのが現状であり、このような希土類焼結磁石の場合には、機械加工によって生じる加工変質層に存在する粒界相の量は希土類熱間圧延磁石に比べ少なくなるが、このような加工変質層であっても、耐食性を低下させる要因となる。また、希土類焼結永久磁石でも、保磁力の向上や機械的強度の向上のために粒界相量を増加させることがあるが、このような場合には、希土類熱間圧延磁石と同様に、機械加工後は、錆易い粒界相を多く含む加工変質層が形成される。

【0027】上述したような加工変質層が存在していると、樹脂コーティングやメッキなどの保護膜を形成し、

外界からの水分や酸素を遮断したとしても、保護膜の内部で腐食が進行してしまい、十分な耐食性が得られない。

【0028】また、本発明における「加工変質層を除いた部分」とは、保護膜が形成されていない磁石であれば、加工変質層を除いた磁石部分で、保護膜が形成されている磁石であれば、保護膜及び磁石表面層を除いた磁石部分とする。加工変質層は組織が変質している特異的な部分であるため、磁石の平均的な組成を知るためには、加工変質層を除いた部分について組成分析することが必要である。

【0029】また、本発明における「磁石表面層」は、加工変質層を除去した後の磁石表面から $5\mu\text{m}$ の深さの磁石層を表すものとするが、実施例において比較として加工変質層を除去しない磁石を用いる場合には、その磁石の表面から $5\mu\text{m}$ の深さの磁石層を表すものとする。尚、磁石表面層を、磁石の表面から $5\mu\text{m}$ と規定したの

磁石表面層のR量(原子%) - 11.8

$X =$

加工変質層を除いた部分のR量(原子%) - 11.8

尚、上式中の11.8は、主相( $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B} = \text{R}_{11.8}\text{TM}_{82.4}\text{B}_{5.9}$ )に含まれるR量(原子%)である。調査の結果、磁石表面層におけるR量を減少させることが耐食性向上に大きな効果があることが分かった。Rは粒界相に多く含まれているため、磁石表面層におけるRを減少させるためには、磁石表面層における粒界相量を減少させることが必要となる。

【0032】そこで、これらの加工変質層や主相間に存在している磁石表面の粒界相を、機械的研磨、化学的研磨及びそれらの組み合わせにより除去する。特に、化学的研磨の場合には、加工変質層や粒界相などの錆易い部分を優先的に除去することが可能であり、また、1回に処理できる量が機械的研磨に比べ多いため、製造コストは機械的研磨に比べ低減でき、更に、磁石形状に関係なく処理できる利点がある。また、加工変質層が厚い場合には、化学的研磨だけでは除去が難しいことがあるため、このような場合には、機械的研磨を行うか、もしくは機械的研磨と化学的研磨を組み合わせる行うことが望ましい。

【0033】尚、保護膜の有無に関わらず、Xの値が小さくなるほど耐食性は向上する傾向にあり、特に、Xの値が1を境にして耐食性が急激に向上する。また、Xの値が1から0.6までは、Xの値が減少するに伴って耐食性が向上し、Xの値が0.6を下回るとそれ以上は余り耐食性向上の効果が見られない。また、保護膜が形成されている場合は、Xの値が1を境にして密着性が急激に向上する効果も有している。よって、Xの値の好ましい範囲は1未満で、より好ましくは0.6以下である。尚、Xが1未満とは、磁石表面層におけるR量が、加工変質層を除いた部分つまり磁石の平均的な部分のR量に

は、この部分の磁石層が耐食性に最も影響を与えることが調査の結果明らかとなったためである。即ち、上述の定義にれば、耐食性に最も影響を与える部分は、磁石表面層となる。尚、磁石表面層の組成は、保護膜が形成されていない場合には、磁石の表面を電子線マイクロアナライザー(EPM)などの分析装置により分析が可能である。また、保護膜が形成されている場合には、磁石を任意の何力所かで切断した後、保護膜と磁石の界面から $5\mu\text{m}$ 程度の範囲の磁石層について組成分析を行い、その平均を求めることで調べられる。

【0030】次に、本発明における「X」の定義及びXの好ましい範囲について述べる。Xとは、下式で表されるもので、磁石表面層のR量が、加工変質層を除いた部分のR量に対してどの程度の量であるかを表す指標である。

【0031】

比べ少ないことを意味している。また、Xの最低値は、磁石表面層のR量が最も低くなる時である。粒界相に、主相( $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 相)に含まれるR量よりもR量が少ない相、例えば、 $\alpha\text{-Fe}$ 相や $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ 相などが存在している場合には、Xの最低値は0より小さくなることが考えられるが、 $\alpha\text{-Fe}$ 相や $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ 相などが存在していると良好な磁気特性が得られないため、本発明においては、磁石表面層のR量が最も低くなるのは、粒界相が全て除去された時とした。よって、磁石表面層のR量の最低値は、主相のR量、即ち11.8原子%であり、この場合Xは0となる。従って、Xの値の好ましい範囲は $0 \leq X < 1$ で、より好ましくは $0 \leq X \leq 0.6$ である。

【0034】Xが上記の範囲にある場合には、保護膜を形成しなくても腐食しにくくなるため、保護膜を形成したくないが、耐食性も確保したいというような場合に有効であり、例えば、真空中での使用が挙げられる。磁石を真空中で使用するような場合、樹脂膜は、ガスが発生するために好ましくなく、また、加熱のサイクルがあるような場合には、メッキ膜が剥離することがあり、メッキ膜も好ましくない場合がある。

【0035】次に、保護膜の種類及び膜厚の好ましい範囲について述べる。Xの値が1未満、特に0.6以下の範囲にあれば、一般的に行われている樹脂コーティングやメッキにより極めて高い耐食性を得ることができる。膜厚に関しては、樹脂膜の場合には、 $5\mu\text{m}$ 未満では十分な耐食性を得ることが難しく、 $80\mu\text{m}$ を越えるとそれ以上の耐食性向上の効果が少なく、また寸法精度が悪くなり、メッキ膜の場合には、 $1\mu\text{m}$ 未満では十分な耐食性を得ることが難しく、 $80\mu\text{m}$ を越えると、樹脂膜

と同様にそれ以上の耐食性向上の効果が少なく、また寸法精度が悪くなる。よって、樹脂膜の厚さは5~80 $\mu$ mの範囲にあることが望ましく、また、メッキ膜の厚さは1~80 $\mu$ mの範囲にあることが望ましい。

【0036】次に、本発明の希土類永久磁石における好ましい組成範囲について述べる。

【0037】Rとしては、Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luが候補として挙げられ、これらのうちの1種あるいは2種以上を組み合わせ用いる。最も高い磁気特性は、Nd及びPrで得られるので、実用的には、Pr, Nd, Pr-Nd合金, Ce-Pr-Nd合金等が用いられる。少量の重希土類元素、例えばDy, Tbなどは保磁力の向上に有効である。

【0038】Rが8原子%未満では、十分な保磁力が得られにくく、25原子%を越えると非磁性相である粒界相が多くなり、残留磁束密度が不足気味となる。従って、Rの好ましい含有量は、8~25原子%である。

【0039】Bは、主相であるR<sub>2</sub>TM<sub>14</sub>B相を形成するための必須元素であり、4原子%未満では主相の量が少なく、残留磁束密度が低いと高い磁気特性が得られない。10原子%を越えると、Bリッチな非磁性相が多くなり、残留磁束密度が不十分となる。従って、Bの好ましい含有量は、4~10原子%である。

【0040】TM量に関しては、不足すると残留磁束密度が低くなり、また多すぎると保磁力が不十分となるため、TMの好ましい含有量は、50~90原子%、より好ましくは、65~90原子%である。尚、TMとしてはFeが使用されることが多い。また、その一部をCoやNiなどで置換することができる。Coはキュリー点を上げるのに有効であり、基本的には主相のFeサイトを置換してR<sub>2</sub>(Fe, Co)<sub>14</sub>B相を形成するが、この化合物は結晶異方性磁界が小さく、Coの置換量が多くなると残留磁束密度が低下する傾向があるので、Feの20%以下の置換、より好ましくは、10%以下の置換にすることが望ましい。また、Niは耐食性を向上させるのに有効であるが、Niの置換量が多くなると残留磁束密度が低下する傾向があるので、Feの8%程度以下の置換に抑えることが望ましい。

【0041】次に、本発明において実施される加工変質層の除去方法について述べる。化学的研磨では、エッチングが主に用いられるので、ここではエッチングを例に挙げることにする。

#### 【0042】[I] 化学的研磨

##### (1) 汚れ落とし

汚れ落としは、磁石を機械加工する際に、磁石をカーボン板などに接着する時に使用する接着剤や磁石表面の錆の除去を目的として行うものであり、磁石あるいはバフによる研磨、パレル研磨、ショットブラスト、ホーニング、ブラシがけなどによって行われる。これにより、磁

石表面の接着剤や錆その他の汚れが除去される。

#### 【0043】(2) 溶剤脱脂

溶剤脱脂は、油脂類の除去を目的として行うものであり、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、トリクロルエタンなどの溶剤中に浸漬または該溶剤をスプレーして行われる。これにより、プレス油、切削油、防錆油などの有機系の汚れが除去される。

#### 【0044】(3) アルカリ脱脂

アルカリ脱脂は溶剤脱脂と同様に、磁石表面の油脂類の汚れを除去することを目的として行うものであり、溶剤脱脂工程における脱脂が予備脱脂で、アルカリ脱脂工程における脱脂は本脱脂に当たる。アルカリ脱脂液の成分は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、オルソケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、シアン化ナトリウム、キレート剤のうち少なくとも1種以上を合計で10g/純粋1リットル(以後、純水1リットルを1と表す)以上200g/l以下含む水溶液であり、これを常温以上90℃以下に加熱した中に磁石を浸漬することにより脱脂が行われる。

#### 【0045】(4) エッチング

エッチングは、主として、機械加工によって磁石表面に形成された加工変質層の除去及び磁石表面の粒界相の除去を目的として行われるものであり、このエッチングにより、アルカリ脱脂により生じたアルカリ皮膜も除去される。エッチングは、硝酸、塩酸、硫酸、蟻酸、燐酸、過マンガン酸、しゅう酸、フッ化水素酸、酢酸、ヒドロキシ酢酸、クロロ酢酸のうち少なくとも1種以上を合計で10~300ml/l、より好ましくは40~200ml/l含む水溶液である。この水溶液を10~60℃、より好ましくは15~40℃の温度として磁石を浸漬し、必要に応じて磁石を揺動させることによりエッチングが行われる。このエッチングにより、腐食し易い粒界相が優先的に除去されていく。これにより、磁石の表面は主相が現れ、粒界相が存在していた部分は除去されて凹部となる。よって、腐食し易い粒界相が除去されることによる耐食性の向上と共に、アンカー効果により密着性も向上する。

【0046】(4)の工程の前には、磁石表面の汚れの質や程度に応じて(1)~(3)の工程のうち少なくとも1種類を選択するのであるが、2種類以上を組み合わせることが望ましく、各々の工程における処理時間も適宜に変えることができる。

【0047】(1)に記載したバフ研磨は、以下に述べる機械的研磨のうちの一つであるため、(1)のバフ研磨を用いた後にエッチングする場合は、化学的研磨と機械的研磨の組み合わせとなる。また、(3)及び(4)の工程の後には十分に水洗することが望ましい。使用する水は純水が望ましい。

#### 【II】機械的研磨

機械的研磨は、エッチングと同様に、加工変質層の除去

を目的として行われるものである。大きな応力の加わる機械加工（研削加工、切削加工など）の後に、機械的研磨を行い加工変質層を除去する。この際、主相間に存在している粒界相も機械的に除去される部分がある。これは、主相に比べ粒界相の方が軟らかいためと考えられる。従って、磁石表面層の組成は、加工変質層を除いた部分に比べ希土類元素の量が少なくなる。尚、ここでの機械的研磨では、新たに加工変質層が発生することがないように注意することが重要である。具体的には、バフ研磨などを行う。バフ研磨には、湿式と乾式が可能であるが、乾式の方が水による腐食がないため望ましい。但し、乾式の場合、磁石の温度が上昇しすぎると磁石表面が酸化する恐れがあるため、磁石は100℃以上に上昇させないことが望ましい。機械的研磨により油脂が付着した場合には、上述した[1]の(2)や(3)の方法により除去することが可能である。

【0048】次に、耐食性及び密着性の評価方法について述べる。耐食性及び密着性の評価方法は、主に2種類あり、1つ目は、比較的長い時間連続して恒温恒湿槽で試験した後、保護膜の外観変化や密着性を調べる方法と、比較的短い時間（例えば、80℃、90%RH（相対湿度）の条件であれば100時間程度）毎保護膜の外観変化や密着性を調べる方法とがある。前者の評価方法は、大まかな特性を知る場合に用いることが多く、比較的短時間で評価ができる利点がある。後者の評価方法では、厳密に耐食性や密着性を調べることができる。耐食性は、前者の評価方法の場合には、保護膜（樹脂膜やメッキ膜など）の外観変化（膨れや剥がれなど）の有無（変化がある場合には、面積でどの程度変化しているかで表す）を調べ、後者の評価方法の場合には、保護膜の外観変化がない状態を良品として、その状態を維持した時間で評価する。密着性は、「JIS K5400 6.15 基盤目試験」に準じて試験し、前者の評価方法の場合には、100個の基盤目中、a個の基盤目の密着性が良好であれば、その密着性は、「a/100」と表し、後者の評価方法の場合には、密着性が100/100を維持した時間で評価する。尚、後者の評価方法の場合には、密着性の評価用の試料は耐食性評価用の試料とは別個に用意し、一度試験したのものについては、その時点で評価を打ち切る。

【0049】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例について述べる。

【0050】（実施例1）純度が99.9重量%以上の電解鉄、20重量%Bのフェロボロン合金、及び純度99.7%のCo、Cu、Nd、Prを原料とし、これらを配合して高周波溶解した後水冷銅鑄型を用いて鑄造

し、表1の組成No. A、B及びCのインゴットを作製した。

【0051】各々のインゴットを、別々にスタンプミルで粗粉碎した後、ボールミルで微粉碎し、平均粒径が5μmの微粉末を得た。この微粉末を、組成ごと別々に金型に挿入し、15kOeの磁場中で配向させると共に、1.5ton/cm<sup>2</sup>の圧力で成形した。得られた成形体をAr雰囲気中にて1060℃で1時間焼結し、その後放冷し、さらにAr雰囲気中にて600℃で2時間時効処理を施すことにより3種類の組成の希土類焼結磁石を作製した。

【0052】また、純度が99.9重量%以上の電解鉄、20重量%Bのフェロボロン合金、及び純度99.7%のCu、Ag、Prを原料とし、これらを配合して高周波溶解炉にてAr雰囲気中で溶解し、その後水冷銅鑄型に鑄造し、表1の組成No. D、E及びFのインゴットを作製した。

【0053】このインゴットを各々切断して鉄製カプセルに封入し、950℃にて全圧下率76%の熱間圧延を行い、その後1025℃×20時間+500℃×6時間の熱処理を行い、3種類の組成の希土類熱間圧延磁石を作製した。

【0054】その後、3種類の希土類焼結磁石及び3種類の希土類熱間圧延磁石を刃物の粒度が#120の外周刃を使用して、20×20×5mmに切削加工した。また、各々の磁石について加工変質層を除いた部分について組成分析を行ったところ、インゴットの組成とほぼ同じであった。

【0055】この6種類の磁石をアセトンで脱脂した後、硝酸40ml/lと酢酸80ml/lの混合液中で、エッチング時間を変化させてエッチングを行い、その後水酸化ナトリウム40g/lの水溶液中で、超音波により、エッチングによりできた酸化物（スマット）を除去し、水洗後乾燥させた。また、磁石表面層のR量をEPMAにより分析した。尚、測定条件は、加速電圧：10kV、プローブ径：φ50μm、測定点：1試料につき10点、とした。以下、全ての実施例について、EPMAによる分析では、この条件とした。その後、エポキシ系樹脂を20μmスプレー塗装し、試料1～30を作製した。

【0056】試料1～30を、80℃、90%RHの雰囲気下にて2000時間耐食試験を行った後、樹脂膜の外観状況を観察した。

【0057】表2に、EPMAにより分析した磁石表面層のR量測定値、下式で定義されるXの値及び耐食試験後の外観状況を示す。

【0058】

磁石表面層のR量(原子%) - 11.8

X=

加工変質層を除いた部分のR量(原子%) - 11.8

【0059】

【表1】

組成No.	組 成 (原子%)
A	Nd <sub>15</sub> Fe <sub>78</sub> B <sub>7</sub>
B	Nd <sub>14</sub> Dy <sub>1.5</sub> Fe <sub>76.5</sub> B <sub>8</sub>
C	Nd <sub>16</sub> Fe <sub>70.5</sub> Co <sub>5</sub> B <sub>8</sub> Cu <sub>0.5</sub>
D	Pr <sub>16</sub> Fe <sub>78.2</sub> B <sub>5</sub> Cu <sub>0.8</sub>
E	Pr <sub>15</sub> Nd <sub>1.5</sub> Fe <sub>77.8</sub> B <sub>5.2</sub> Ag <sub>0.5</sub>
F	Pr <sub>17</sub> Fe <sub>77.3</sub> B <sub>5.2</sub> Cu <sub>0.5</sub>

【0060】

【表2】

試料 No.	組成 No.	磁石製造 方法	エッチング 時間 (秒)	磁石表面層 のR量 (原子%)	X	耐食試験 後の外観 状況
1	A	焼結法	0	15.8	1.25	△
2	A	焼結法	20	14.5	0.84	○
3	A	焼結法	60	13.8	0.63	◎
4	A	焼結法	100	13.2	0.44	◎
5	A	焼結法	180	12.3	0.16	◎
6	B	焼結法	0	17.1	1.39	×
7	B	焼結法	20	16.0	1.11	△
8	B	焼結法	60	14.8	0.79	○
9	B	焼結法	100	13.6	0.47	◎
10	B	焼結法	180	12.8	0.26	◎
11	C	焼結法	0	17.8	1.43	×
12	C	焼結法	20	16.4	1.10	△
13	C	焼結法	60	15.2	0.81	○
14	C	焼結法	100	13.8	0.48	◎
15	C	焼結法	180	13.0	0.29	◎
16	D	圧延法	0	19.1	1.74	×
17	D	圧延法	20	17.3	1.31	△
18	D	圧延法	60	15.8	0.95	○
19	D	圧延法	100	14.3	0.60	◎
20	D	圧延法	180	13.3	0.36	◎
21	E	圧延法	0	21.3	2.02	×
22	E	圧延法	20	18.2	1.36	×
23	E	圧延法	60	16.2	0.94	○
24	E	圧延法	100	14.6	0.60	◎
25	E	圧延法	180	13.5	0.36	◎
26	F	圧延法	0	23.5	2.25	×
27	F	圧延法	20	20.3	1.63	×
28	F	圧延法	60	17.6	1.12	△
29	F	圧延法	100	15.5	0.71	○
30	F	圧延法	180	13.7	0.37	◎

◎: 変化無し ○: 僅かに膨れ有り △: 面積で3割未満の部分に膨れ有り

×: 面積で3割以上の部分に膨れ有り

【0061】表2より、磁石の製造方法及び磁石の組成に関わらず、Xの値が減少するに伴って耐食性は向上し、特に、Xの値が1未満の時には、80℃、90%RH、2000時間後で樹脂膜に変化がないか、僅かに膨れが生じる程度の高い耐食性が得られている。

【0062】(実施例2) Xの値と耐食性の関係を詳し

く調べるために、実施例1で作製した熱間圧延磁石(組成No. F)を使用して、加工変質層の除去(エッチング、バフ研磨、バフ研磨とエッチングの組み合わせ)を行い、表3に示すXの値を有する試料を作製し、これらの試料に、エポキシ樹脂の電着塗装とNiメッキを行い、試料31~48を作製した。尚、エッチングはエッ



テング時間を変化させて実施例1と同様に行い、バフ研磨は、LDホイール6S-F(住友スリーエム製)を用い、回転速度2500rpmで乾式で行い、バフ研磨とエッチングの組み合わせは、上記と同様にバフ研磨した後、実施例1と同じエッチング液を用いて60秒間エッチングを行った。

【0063】Xの値は、実施例1と同様にEPMAで組成分析を行った後、実施例1と同様な計算により求めた。

【0064】電着塗装は、塗料としてエポキシ系のエレクトロンHB-2000(関西ペイント製)を使用し、あらかじめトリクレンで溶剤脱脂・乾燥させた試料を陰極とし、SUS316材板を陽極とし、温度28℃、電圧150V、電着時間3分で20μmの膜厚とした。

【0065】Niメッキは、試料をトリクレンにて3分間溶剤脱脂後、40g/lのNaOH水溶液中にて60

℃で3分間のアルカリ脱脂を行い、更に40ml/lのHNO<sub>3</sub>にて室温で30秒間の酸洗をし、その後、Niメッキのワット浴にて電流密度4A/dm<sup>2</sup>、浴温度60℃の条件で、メッキ厚を20μmとした。

【0066】これらの試料を、80℃、90%RHの雰囲気下において、耐食試験及び密着試験を行った。尚、耐食性は、樹脂膜の膨れや発錆などの変化がない状態を良品として、その状態を維持した時間で評価し、2000時間までは100時間毎、2000時間以降は200時間毎試料を観察した。また、密着性は、耐食性の評価と同じ時間毎行い、密着性が基盤目試験で100/100を維持した時間で評価した。

【0067】表3及び図3に結果を示す。

【0068】

【表3】

試料 No.	加工変質層 除去方法	保護膜	X	耐食性 (時間)	密着性 (時間)
31	除去なし	エポキシ樹脂	2.00	200	100
32	エッチング	エポキシ樹脂	1.31	300	200
33	バフ研磨	エポキシ樹脂	1.12	400	300
34	エッチング	エポキシ樹脂	0.95	1200	1300
35	バフ研磨	エポキシ樹脂	0.81	1800	2000
36	エッチング	エポキシ樹脂	0.60	2000	2200
37	エッチング	エポキシ樹脂	0.41	2000	2200
38	エッチング	エポキシ樹脂	0.26	2000	2400
39	バフ研磨 + エッチング	エポキシ樹脂	0.12	2200	2400
40	除去なし	Niメッキ	2.00	300	100
41	エッチング	Niメッキ	1.31	400	200
42	バフ研磨	Niメッキ	1.12	500	400
43	エッチング	Niメッキ	0.95	1400	1200
44	バフ研磨	Niメッキ	0.81	2000	1900
45	エッチング	Niメッキ	0.60	2200	2000
46	エッチング	Niメッキ	0.41	2200	2100
47	エッチング	Niメッキ	0.26	2200	2200
48	バフ研磨 + エッチング	Niメッキ	0.12	2200	2200

【0069】表3及び図3より、Xの値の減少に伴って耐食性及び密着性が向上し、特に、Xの値が1を境にして耐食性及び密着性が急激に向上していることが分かる。そして、Xの値が1未満の時には、保護膜が樹脂膜であってもメッキ膜であっても、80℃、90%RHの条件で1000時間以上の耐食性が得られている。OA機器などで要求される耐食性は、数100時間～1000時間程度であるため、Xの値が1未満の時には、これらの要求性能を満足することができる。また、Xが0.6まではXの減少に伴って耐食性が向上し、Xが0.6以下となると耐食性はほぼ飽和する。密着性も、耐食性とほぼ同様で、Xの値が1未満の時に良好な値が得られている。よって、Xの好ましい範囲は、 $0 \leq X < 1$ であり、より好ましい範囲は、 $0 \leq X \leq 0.6$ である。

【0070】また、加工変質層の除去は、化学的研磨(エッチングなど)、機械的研磨(バフ研磨など)、化学的研磨と機械的研磨の組み合わせのどの方法で行っても良い。

【0071】(実施例3)次に、保護膜の膜厚及び種類による影響を調べるために、実施例1で作製した焼結磁石(組成No. C)を、刃物の粒度が#120の外周刃を使用して、 $20 \times 20 \times 5$ mmに切削加工し、アセトンで洗浄後EPMAで磁石表面層の組成分析を行い、その後60℃に加熱した水酸化ナトリウム40g/lの水溶液中で脱脂を行ってから、各種樹脂の電着塗装及びNiメッキを行って試料49～66を作製し、これらの試料を80℃、90%RHの雰囲気下において耐食試験した。

【0072】電着塗装、Niメッキは、実施例2と同様の方法で行い、表4のように、電着塗装においては塗料及び膜厚を変化させ、またNiメッキにおいては膜厚を変化させた。

【0073】表4に、保護膜の種類及びその膜厚と耐食性を示す。また、図4に、エポキシ樹脂及びNiメッキの膜厚と耐食性の関係を示す。

【0074】

【表4】

試料 No.	保護膜	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	耐食性 (時間)
49	エポキシ樹脂	0.1	300
50	エポキシ樹脂	1	600
51	エポキシ樹脂	5	1200
52	エポキシ樹脂	20	1800
53	エポキシ樹脂	80	1900
54	エポキシ樹脂	100	1900
55	フェノール樹脂	20	1800
56	アクリル樹脂	20	1800
57	ウレタン樹脂	20	1800
58	メラミン樹脂	20	1700
59	ビニール樹脂	20	1700
60	シリコン樹脂	20	1800
61	Niメッキ	0.1	500
62	Niメッキ	1	1100
63	Niメッキ	5	1700
64	Niメッキ	20	1900
65	Niメッキ	80	2000
66	Niメッキ	100	2000

【0075】表4及び図4より、樹脂膜では膜厚が $5\mu\text{m}$ 以上の時に、メッキ膜では膜厚が $1\mu\text{m}$ 以上の時に、 $80^\circ\text{C}$ 、 $90\%\text{RH}$ で1000時間以上の高い耐食性が得られ、また、樹脂膜及びメッキ膜とも膜厚が増加するに従って耐食性が向上するが、 $80\mu\text{m}$ を越えると耐食性は飽和している。よって、保護膜の膜厚は、樹脂膜では $5\sim 80\mu\text{m}$ が好ましく、メッキ膜では $1\sim 80\mu\text{m}$ が好ましい。また、何れの樹脂でも優れた耐食性が得られている。

【0076】

【発明の効果】希土類永久磁石を機械加工する際に生じる加工変質層を化学的研磨、機械的研磨及びそれらの組み合わせにより除去することにより、腐食し易い粒界相が磁石の表面から除去され、本発明で定義したXの値が $0\leq X<1$ 、より好ましくは、 $0\leq X\leq 0.6$ の範囲にある時に高い耐食性を有する希土類永久磁石が得られる。特に、Xの値を上記の値とした磁石に保護膜を形成することにより、極めて耐食性及び密着性に優れた希土類永久磁石が得られる。また、加工変質層の除去を化学的研磨で行うならば、大量処理が可能であるためコストは安価であり、また、保護膜は、一般的に行われている樹脂膜やNiメッキ膜を用いることができるため、耐食性及び密着性に優れた希土類永久磁石を安価に提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a) 薄片状の粒界相が重なりあっている加工変質層の断面を表す模式図。

(b) 主相に $0.1\mu\text{m}$ オーダーから $10\mu\text{m}$ オーダーのクラックが入った加工変質層の断面を表す模式図。

【図2】(a) 希土類熱間圧延磁石をエメリー紙で研磨後バフ研磨した試料の表面のSEM写真。

(b) 希土類熱間圧延磁石を#60の砥石でロータリー研削した直後の表面のSEM写真。

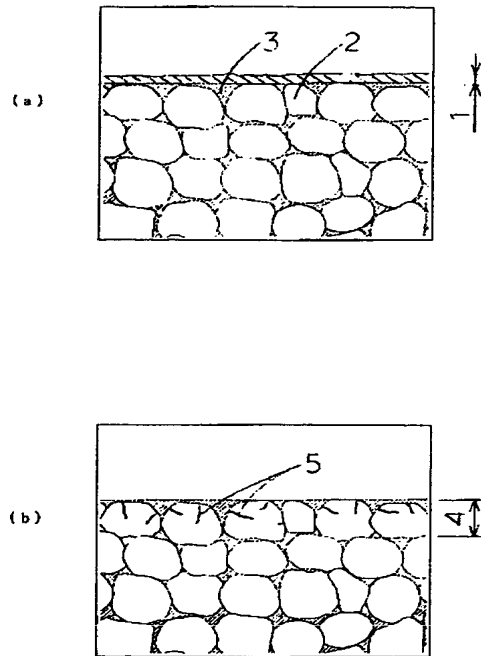
【図3】Xの値と耐食性の関係を表すグラフ。

【図4】エポキシ樹脂及びNiメッキの膜厚と耐食性の関係を表すグラフ。

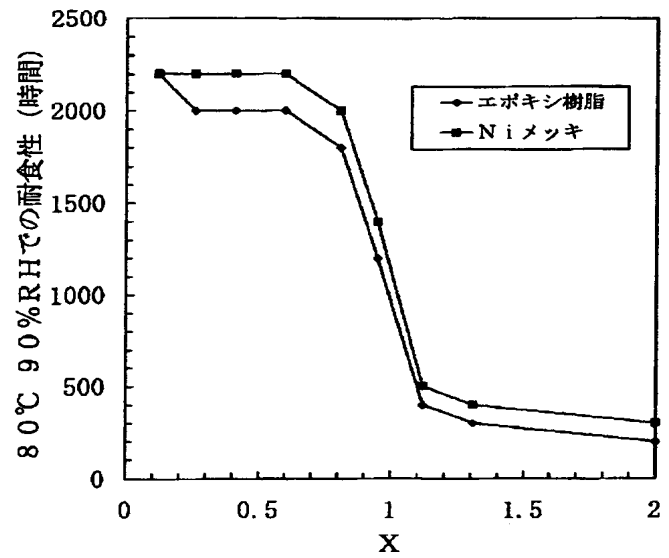
【符号の説明】

- 1 薄片状の粒界相が重なりあっている加工変質層
- 2 主相 ( $\text{R}_2\text{TM}_{14}\text{B}$ 相)
- 3 粒界相
- 4 主相に $0.1\mu\text{m}$ オーダーから $10\mu\text{m}$ オーダーのクラックが入った加工変質層
- 5 主相に入ったクラック

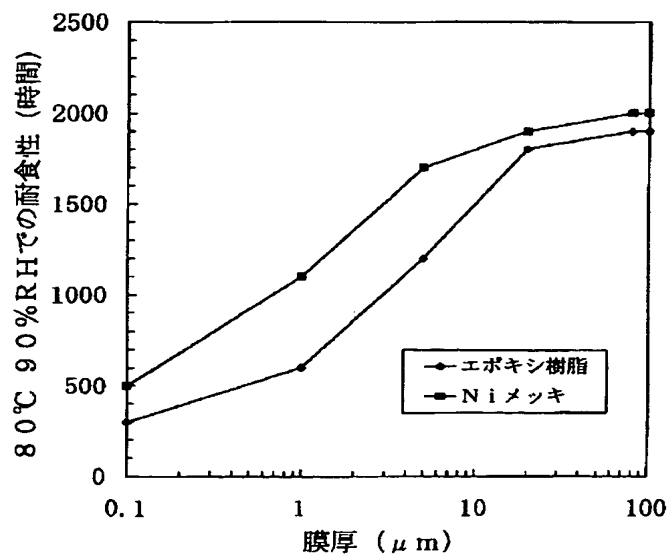
【図1】



【図3】

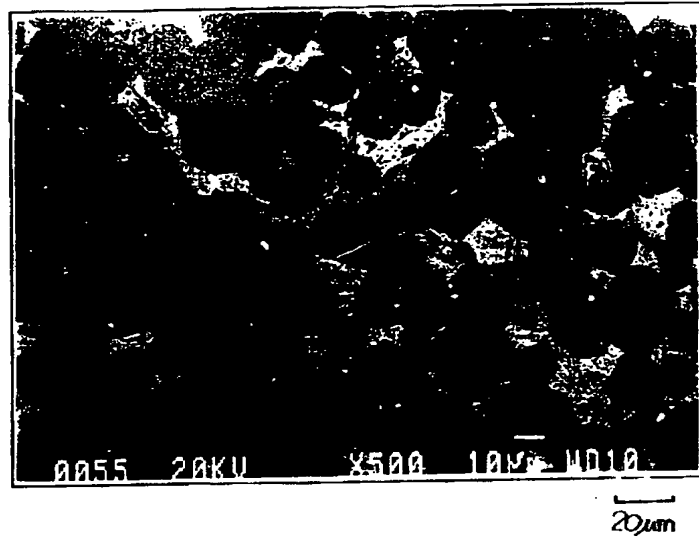


【図4】



【図2】

(a)



(b)

